

Intramolecular interactions of bifunctional compounds in ground and excited states

著者	Itoh Hiroki
内容記述	Thesis (Ph.D. in Chemistry)--University of Tsukuba, (B), no. 867, 1993.3.25
発行年	1993
URL	http://hdl.handle.net/2241/1908

氏 名(本 籍)	伊 藤 廣 記 (山 形 県)				
学 位 の 種 類	博 士 (化 学)				
学 位 記 番 号	博 乙 第 867 号				
学位授与年月日	平成 5 年 3 月 25 日				
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当				
審 査 研 究 科	化 学 研 究 科				
学 位 論 文 題 目	Intramolecular Interactions of Bifunctional Compounds in Ground and Excited States (二官能基化合物の基底状態及び励起状態における分子内相互作用)				
主 査	筑波大学教授	理学博士	徳 丸 克 己		
副 査	筑波大学教授	理学博士	安 藤 亘		
副 査	筑波大学教授	理学博士	菊 池 修		
副 査	筑波大学教授	工学博士	古 川 尚 道		
副 査	筑波大学助教授	理学博士	桜 木 宏 親		

論 文 の 要 旨

本論文は二種の反応性部位を持つ官能基と別の単一の反応性部位を持つ官能基との間の光付加環化の反応性が分子内反応と分子間反応とでは顕著に異なる現象を見出し、これらの官能基間の基底状態及び励起状態における相互作用の実体についての研究を中心として述べたもので、5章より成る。

第1章は9-フェナントレンカルボン酸(9-PC)とE-アネトール(E-AN)をn個のメチレン鎖で直鎖状に連結したエステル(A-nE, n=1~4)及びE-ANの α 位で側鎖型に連結したエステル(B-nE, n=2~4)の光照射において、一連の後者では9-PCの9, 10位と9-PCのカルボニル基の双方がE-ANの不飽和結合に対して付加環化するが、他方一連の前者では9-PCのカルボニル基のみがE-ANと付加環化を起こし、これらは9-PCのメチルエステルとE-ANの分子間の光化学反応では9-PCの9, 10位のみが付加環化を起こすことと極めて対照的であると共に、分子間反応では不活性のカルボニル基が分子内系では反応活性を示すことを明らかにした。これらの付加環化はいずれも蛍光性の励起錯体とは異なる固有の励起錯体を経て進行する。

また9-PCの代わりに3-PC, 1-及び2-ナフタレンカルボン酸のメチルエステルはE-ANに分子間では光付加環化を起こさないが、これらのカルボン酸とE-ANを直鎖型に連結したA-3 E型エステルはいずれも9-PCと同様にそれらのカルボニル基が光付加環化を起こし、さらに芳香環としてはその励起状態がより寿命の長い 1L_b 型が 1L_a 型よりも高い反応性を示した。

さらにAN型の立体構造に関し、B-3 Eの幾何異性体のB-3 Zは光付加環化を起こし難く、数

種のAN誘導体のうち平面性の高いものが高い反応性を示した。

第2章では、9-PCの誘導体としてその10-及び8-ヒドロキシメチルラクトン (STL及びSCL) とE-ANとの分子間光反応では、STLはPC環のみが付加活性を示すが、SCLではPC環とともにカルボニル基も付加活性を示すことを明らかにした。

第3章では、これら一連の光付加環化反応性を分子軌道及び分子力場により検討した。分子間反応では、PC環の付加を導く励起錯体に比べてカルボニル基付加を導く励起錯体の形成が不利であるが、SCLの場合にカルボニル基付加を起こすのは上の二種の励起錯体間の移行が比較的容易であり、反応部位の接近に伴いそれぞれの付加環化のための重なり積分が同程度になることに帰因することを示した。さらに、分子力場の計算により、分子内系では連結鎖による規制のため、分子間系では最安定のPC付加型の励起錯体が不安定化し、その結果分子間系で不安定なカルボニル付加型の励起錯体が反応することを明らかにした。

ついで第4章では、PCとAEを短い炭素鎖 ($n=1$) で連結したエステル系の性質を論じ、さらに第5章では脂環式ケトンの立体選択性を述べた。

審 査 の 要 旨

本論文は二つの反応性部位を持つ官能基と単一の反応性部位を持つ官能基との間の光付加環化の反応性が分子内反応と分子間反応で著しく異なることを見出し、数多くの適切なモデル化合物を合成してその挙動を精査し、さらに分子軌道法及び分子力場による計算によりその反応性の本質を解明したもので、一見複雑な分子内付加環化反応についてその支配する因子を究明した点でこの分野の今後の発展に貢献するものである。

よって、著者は博士 (化学) の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。